



⑬ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Übersetzung der geänderten  
europäischen Patentschrift**

② EP 0455401 B2

⑩ **DE 691 20 864 T 3**

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 09 K 11/02**  
C 09 K 11/61  
C 09 K 11/58  
C 09 K 11/57  
C 09 K 11/56

- ② Deutsches Aktenzeichen: 691 20 864.6  
⑧ Europäisches Aktenzeichen: 91 303 636.4  
⑨ Europäischer Anmeldetag: 23. 4. 1991  
⑦ Erstveröffentlichung durch das EPA: 6. 11. 1991  
⑦ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 17. 7. 1996  
⑦ Veröffentlichungstag  
des geänderten Patents beim EPA: 30. 10. 2002  
⑦ Veröffentlichungstag im Patentblatt: 10. 7. 2003

- ③ Unionspriorität:  
514440 25. 04. 1990 US
- ⑬ Patentinhaber:  
Minnesota Mining and Mfg. Co., Saint Paul, Minn.,  
US
- ⑦ Vertreter:  
Vossius & Partner, 81675 München
- ⑨ Benannte Vertragsstaaten:  
DE, FR, GB, IT, NL, SE

- ⑫ Erfinder:  
Kenton, D. Budd c/o Minnesota Mining and, St.  
Paul, Minnesota 55133-3427, US

⑥ **Eingekapselter elektrolumineszenter Phosphor und Verfahren zur Herstellung desselben**

**DE 691 20 864 T 3**

**DE 691 20 864 T 3**

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

691 20 864.6

(0 455 401)

Minnesota Mining & Manufacturing Co.

U.Z.: B2156 EP/DE

YOSSIUS & PARTNER  
PATENTANWÄLTE  
SIEBERSTR. 4  
81675 MÜNCHEN

29. Jan. 2003

## **Eingekapselter elektrolumineszenter Phosphor und Verfahren zur Herstellung desselben**

### **Gebiet der Erfindung**

Die vorliegende Erfindung betrifft Elektrolumineszenz-Leuchtstoffpartikel, speziell gekapselte Leuchtstoffpartikel mit starker Feuchtigkeitsbeständigkeit und hoher Elektrolumineszenz-Leuchtdichte. Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung derartiger gekapselter Leuchtstoffpartikel.

### **Ausgangssituation**

Leuchtstoffpartikel werden in einer Vielzahl von Anwendungen eingesetzt, wie beispielsweise flache Schaltafelanzeigen und Dekorationen, Kathodenstrahlröhren und Fluoreszenzleuchten. Lumineszenz oder Lichtemission durch Leuchtstoffpartikel können durch Anwendung von Wärme (Thermolumineszenz), Licht (Photolumineszenz), starke Energiestrahlung (z.B. Röntgenstrahlung oder Elektronenstrahlen) oder elektrische Felder (Elektrolumineszenz) angeregt werden.

Elektrolumineszenz ("EL")-Leuchtstoffe sind von besonderer kommerzieller Bedeutung. Die Leuchtdichte und das "Halten" einer solchen Leuchtdichte derartiger Leuchtstoffe sind zwei wichtige Kriterien für die Charakterisierung von Leuchtstoffpartikeln. Die Leuchtdichte wird normalerweise als Menge des von dem betreffenden Leuchtstoff unter Anregung emittierten Lichtes angegeben. Bei Angabe als absolute Leuchtdichte, z.B. in foot-Lamberts ("ft-L") oder  $\text{cd/m}^2$  sollten die Bedingungen, unter denen der Leuchtstoff angeregt wird, ebenfalls angegeben werden, da die absolute Leuchtdichte eines vorgegebenen Leuchtstoffes normalerweise von einer Kombination mehrerer Faktoren abhängt. Beispielsweise sollte die absolute Leuchtdichte eines Elektrolumineszenz-Leuchtstoffes mit der vorgegebenen Spannung und Frequenz des angelegten elektrischen Feldes und der Temperatur des Leuchtstoffes angegeben werden. Die sich einstellende Leuchtdichte hängt ebenfalls zum Teil von den physikalischen Eigenschaften und den technischen Daten der Prüfvorrichtung ab, die zum Messen der Größe des emittierten

Lichts eingesetzt wird. Eine typische Prüfvorrichtung besitzt viele der gleichen Teile wie die nachfolgend diskutieren Dickfilm-Elektrolumineszenzvorrichtungen. Im Zusammenhang mit der genauen Bestimmung der absoluten Leuchtdichte eines vorgegebenen Leuchtstoffes umfassen wichtige Merkmale die Dicke der Leuchtstoffschicht, die Konzentration oder Beladung der Leuchtstoffpartikel in der dielektrischen Matrix, die Merkmale des speziellen dielektrischen Matrixmaterials sowie die Transparenz der vorderseitigen Elektrode. Aufgrund der Empfindlichkeit der Emissionsleuchtdichte des Leuchtstoffes gegenüber variierenden Bedingungen der Anregung wird die Leuchtdichte von Leuchtstoffen häufiger als relative Leuchtdichte angegeben als absolute Leuchtdichte. Das "Halten" bezieht sich auf die Geschwindigkeit, mit der die Leuchtstoffe während des Betriebs an Leuchtdichte verlieren. Wie von Thornton in "Electroluminescent Maintenance", J. of Electrochem. Soc., S.895 bis 907, Bd. 107, Nr. 11, Nov. 1960, diskutiert, ist die Leuchtdichteabnahme in Abhängigkeit von der Betriebsdauer ein typisches Merkmal von Leuchtstoffen. Darüber hinaus wird die Abklinggeschwindigkeit wesentlich erhöht, wenn die Leuchtstoffpartikel während des Betriebs einer hohen Feuchtigkeit ausgesetzt sind. "Vom Standpunkt der praktischen Anwendung ist der Wasserdampf der Luft wahrscheinlich der bedeutendste Nachteil, der die Haltung der Elektrolumineszenz beeinflusst" (loc. cit.). Dieser Einfluß von Wasserdampf oder hoher Luftfeuchtigkeit wird nachfolgend bezeichnet als "durch Feuchtigkeit beschleunigtes Abklingen".

Die während des Betriebs bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von Null beobachtete Abklingcharakteristik wird bezeichnet als "Eigen-Haltecharakteristik" oder als "Eigenabklingen" des betreffenden Leuchtstoffes. Das Eigenabklingen hängt von den Betriebsbedingungen ab, wie beispielsweise Spannung, Frequenz und Temperatur, ist jedoch bei einem vorgegebenen Leuchtstoff für eine vorgegebene Reihe von Betriebsbedingungen weitgehend reproduzierbar. Wie von Thornton ausgeführt wird, kann der Betrieb unter hoher

Luftfeuchtigkeit, z.B. bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von mehr als etwa 80 % die Abklinggeschwindigkeit um einen Faktor von 10 oder darüber in bezug auf das Eigenabklingen des Leuchtstoffes erhöhen.

Am häufigsten werden in Dickfilmkonstruktionen partikuläre EL-Leuchtstoffe eingesetzt. Diese Vorrichtungen umfassen normalerweise eine Schicht einer organischen dielektrischen Matrix, z.B. Polyester, Polyethylenterephthalat, Cellulose-haltige Materialien, z.B. vorzugsweise mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten, gefüllt mit Leuchtstoffpartikeln, z.B. Leuchtstoffpartikel auf Sulfid-Basis. Derartige Schichten werden normalerweise auf ein Kunststoffsubstrat mit einer transparenten vorderseitigen Elektrode aufgetragen. Normalerweise wird auf der Rückseite der Leuchtstoffschicht eine rückseitige Elektrode aufgetragen, z.B. eine Aluminium-Folie oder eine mit Siebdruck aufgetragene Silberfarbe. Wenn an den Elektroden ein elektrisches Feld angelegt wird, emittieren die angrenzenden Abschnitte der Schicht Licht, da die Leuchtstoffpartikel darin angeregt werden. Derartige Konstruktionen können darüber hinaus zusätzlich dielektrische Schichten zwischen der Leuchtstoffschicht und den rückseitigen Elektroden umfassen.

Organische Matrices und Schichten können die Geschwindigkeit des durch Feuchtigkeit beschleunigten Abklingens vorübergehend verzögern oder verlangsamen, jedoch zeigt sich normalerweise ein rascher Verlust der Lumineszenz-Leuchtdichte, nachdem die Feuchtigkeit die Matrix oder Beschichtung durchdrungen hat. Zur Verhinderung der Diffusion von Wasserdampf zu den Leuchtstoffpartikeln waren organische Matrices und Substratmaterialien im allgemeinen nicht ausreichend wirksam und dementsprechend uneffektiv beim Verhüten des nachfolgenden Abklingens der Leuchtdichte. Aus diesem Grund werden Dickfilm-Elektrolumineszenz-Vorrichtungen normalerweise in relativ dicken, z.B. 25 bis 125 Mikrometer, feuchtigkeitsbeständigen Hüllmaterialien gekapselt, wie beispielsweise Fluorchlorkohlenstoff-Polymeren, z.B.

ACLAR-Polymere der Allied Chemical. Einige der Probleme im Zusammenhang mit derartigen Umhüllungen umfassen typischerweise die erheblichen Kosten, nichtleuchtende Ränder und die Möglichkeit der Schichtenabtrennung, z.B. unter Wärme.

Die US-P-4 097 776 (Allinikov) offenbart Elektrolumineszenz-Leuchtstoffe, die mit Flüssigkristall nach einer Methode auf Lösungsbasis beschichtet sind. Die US-P-4 508 760 (Olson et al.) offenbart die Verkapselung von Elektrolumineszenz-Leuchtstoffen durch Vakuumabscheidung bestimmter Polymere.

Ebenfalls ist das Verkapseln von Leuchtstoffpartikeln mit anorganischen Aufträgen bekannt, z.B. Oxidbeschichtungen. Die US-P-3 264 133 (Brooks) offenbart die Abscheidung von Aufträgen, wie beispielsweise Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) auf Leuchtstoffpartikeln durch Waschen der Partikel in einer überwiegend alkoholischen Lösung eines Bestandteils, der Halogen enthält, z.B. Titan-tetrachlorid, und nachfolgendem Trocknen und Ausheizen der Partikel.

Verfahren des Umsetzens und Abscheidens aus der Dampfphase wurden zum Beschichten von Leuchtstoffpartikeln mit anorganischen Aufträgen eingesetzt. Derartige Methoden werden zur Schaffung vollständiger, gleichförmiger und fehlerfreier Beschichtungen allgemein als überlegen angesehen. Nach derartigen Methoden gekapselte Leuchtstoffpartikel haben eine erhebliche Beständigkeit gegenüber durch Feuchtigkeit beschleunigtes Abklingen gezeigt. Allerdings wurden wesentliche Verminderungen des durch Feuchtigkeit beschleunigten Abklingens der Lumineszenz-Leuchtdichte lediglich im Zusammenhang mit stark verminderter Anfangslumineszenz-Leuchtdichte erhalten und in einigen Fällen eine unerwünschte Farbverschiebung des durch die gekapselten Leuchtstoffpartikel emittierten Lichts.

So offenbart beispielsweise die US-P-4 855 189 (Simopoulos et al.) das Verkapseln von Leuchtstoffpartikeln mit  $\text{SiO}_2$  durch einen Prozeß des chemischen Abscheidens aus der Dampfphase ((auch bezeichnet als "Gasphasenabscheidung")) ("CVD"), bei welchem die Leuchtstoffpartikel einer Temperatur von etwa 490 °C und einer Atmosphäre aus Sauerstoff und Silan-Gas unter Bewegung

ausgesetzt werden. Nach diesen Angaben gekapselte Leuchtstoffpartikel haben unter vorgegebenen Anregungsbedingungen eine erhebliche Herabsetzung der Anfangs-Elektrolumineszenz-Leuchtdichte gezeigt.

In "Air Force Technical Report AFFDL-TR--68-103" (Thompson et al., Juli 1968) wird eine Dampfphasen-Verkapselung von Elektrolumineszenz-Leuchtstoffpartikeln zur Verbesserung des Verhaltens bei erhöhten Temperaturen offenbart. Danach wird die Verwendung eines Prozesses der chemischen Gasphasenabscheidung im Wirbelbett ("CVD") zum Abscheiden mehrerer verschiedener Oxid-Beschichtungen auf Leuchtstoffen auf der Basis von Zinksulfid offenbart. Die Oxid-Beschichtungen werden aus einer Reihe von Präkursormaterialien bei Ofeneinstellungen von etwa 200°C bis etwa 500°C abgeschieden. Der Reaktor hatte ein solches Temperaturprofil, daß die Höchsttemperatur im Inneren der Reaktionszone im allgemeinen um 100 °C höher war als die nominelle Temperatureinstellung und die maximalen Temperaturen im Inneren des Reaktors für die verschiedenen offenbarten Abscheidungsdurchläufe im Bereich oberhalb von etwa 300 °C lagen. Zinksulfid/Zinkselenid-Leuchtstoffe mit einer Schicht aus Titandioxid haben ein vermindertes, durch Feuchtigkeit beschleunigtes Abklingen gezeigt, jedoch betrug die Anfangs-Lumineszenz-Leuchtdichte der gekapselten Leuchtstoffe lediglich etwa 25 % von der des ursprünglichen Materials in nichtbeschichteter Form.

Die EP-A-0 160 856 offenbart ebenfalls die Verkapselung von Leuchtstoffpartikeln mit Hilfe eines Prozesses der chemischen Gasphasenabscheidung. In einem Wirbelbett

suspendierte Leuchtstoffpartikel werden an einem verdampften Präkursormaterial zum Beschichten bei einer ersten Temperatur exponiert (die kleiner ist als die Temperatur, bei der sich das Präkursormaterial zersetzt) und danach die mit Präkursor umhüllten Partikel auf eine zweite Temperatur erhitzt, bei der das Präkursormaterial unter Bildung des endgültigen Überzugs reagiert. Der im Reaktionsofen aufrechterhaltende Temperaturgradient liegt normalerweise im Bereich von etwa 60°C bis 150°C im

Frittenbereich bis oberhalb von 450 °C im Bereich jenseits des Eintritts für das oxidierende Gas, wo die Umsetzung des Präkursormaterials erfolgt.

Im Stand der Technik wird keine Methode zum Verkapseln von Leuchtstoffpartikeln offenbart, welche die angestrebte Feuchtigkeitsbeständigkeit in Verbindung mit hohen Werten der Anfangs-Lumineszenzleuchtdichte im Vergleich zur Anfangs-Lumineszenz-Leuchtdichte der unbeschichteten Leuchtstoffpartikel gewährt.

#### Zusammenfassung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung stellt neuartige gekapselte Leuchtstoffpartikel mit dünnen, weitgehend transparenten Metalloxid-Beschichtungen bereit, die eine unerwartet hohe Anfangs-Lumineszenz-Leuchtdichte in Verbindung mit einer überraschenden Beständigkeit gegenüber durch Feuchtigkeit beschleunigtes Abklingen der Lumineszenz-Leuchtdichte zeigen.

Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls ein neuartiges Verfahren zur Herstellung derartiger gekapselter Leuchtstoffpartikel unter Einsatz von Abscheidungsprozessen und Hydrolysereaktionen bei relativ niedriger Temperatur der Dampfphase.

Zusammengefaßt umfassen die gekapselten Leuchtstoffpartikel der vorliegenden Erfindung jeweils ein Partikel eines Lumineszenz-Leuchtstoffes auf der Basis von Zinksulfid, das vollständig durch eine im wesentlichen transparente, zusammenhängende Metalloxid-Beschichtung gekapselt ist. Das gekapselte Partikel hat erfindungsgemäß eine Elektrolumineszenz-Leuchtdichte gleich oder größer als 50 % der Lumineszenz-Leuchtdichte des nichtbeschichteten Ausgangs-Leuchtstoffpartikels bei Anregung in der gleichen Weise. Darüber hinaus zeigen die erfindungsgemäßen gekapselten Leuchtstoffpartikel ein weitgehend herabgesetztes, durch Feuchtigkeit beschleunigtes Abklingen der Leuchtdichte, d.h. die Abklingcharakteristik ihrer Leuchtdichte unter Betriebsbedingungen mit 95 % relativer Luftfeuchtigkeit oder darüber ist im wesentlichen die gleiche wie ihre Eigen-Abklingcharakteristik, so daß die nach einem Betrieb von 100

Stunden verbleibende prozentuale Elektrolumineszenz-Leuchtdichte in einer Umgebung mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von mindestens 95 % größer ist als etwa 70 %, vorzugsweise größer als etwa 80 % und am meisten bevorzugt größer als etwa 90 % der nach einem Betrieb von 100 Stunden unter im wesentlichen den gleichen Betriebsbedingungen von Temperatur und Spannung sowie Frequenz des angelegten elektrischen Feldes verbleibenden Eigen-Leuchtdichte der gekapselten Leuchtstoffpartikel. Die Eigen-Leuchtdichte der gekapselten Leuchtstoffpartikel bezieht sich auf die Elektrolumineszenz-Leuchtdichte solcher Partikel bei einem Betrieb unter einer relativen Luftfeuchtigkeit von weniger als 10 %.

Zusammengefaßt umfaßt das neuartige Verfahren der vorliegenden Erfindung:

(a) Bereitstellen eines Wirbelbettes von Leuchtstoffpartikeln;

(b) Erhitzen des Bettes auf eine Temperatur zwischen etwa 25 °C und etwa 170 °C;

(c) Exponieren des Bettes an einer oder mehreren Dampfphasen-Oxidpräkursoren derart, daß die Präkursoren chemisch reagieren und auf den Oberflächen der Partikel hermetische und weitgehend transparente Metalloxid-Beschichtungen bilden, wodurch gekapselte Leuchtstoffpartikel erhalten werden; sowie

(d) Kühlen der erhaltenen gekapselten Partikel.

Die Anfangs-Elektrolumineszenz-Leuchtdichte der erfindungsgemäßen, gekapselten Leuchtstoffpartikel beträgt typischerweise mindestens etwa 50 % der Anfangs-Lumineszenz-Leuchtdichte der Leuchtstoffpartikel in ihrem nichtbeschichteten Ausgangszustand, vorzugsweise mindestens etwa 70 % der Anfangs-Leuchtdichte und am meisten bevorzugt mindestens etwa 80 % der Anfangs-Leuchtdichte. Das Abklingen der Leuchtdichte während des Betriebs bei Exponierung an hoher Luftfeuchtigkeit, z.B. bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von mehr als 80 %, ist sehr viel kleiner als dasjenige für den nichtbeschichteten Leuchtstoff unter den gleichen Bedingungen und ist



typischerweise weitgehend genauso groß wie das Eigenabklingen des betreffenden Leuchtstoffes. Die erfindungsgemäßen Leuchtstoffpartikel stellen eine unerwartete Kombination von hoher Anfangs-Elektrolumineszenz-Leuchtdichte und Feuchtigkeitsbeständigkeit bereit, wie sie bisher nicht verfügbar war.

#### Kurze Beschreibung der Zeichnung

Die Erfindung wird anhand der Zeichnung weiter erläutert, wobei

Fig. 1 eine schematische Darstellung einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Herstellen gekapselter Leuchtstoffpartikel ist;

Fig. 2 eine Querschnittansicht der erfindungsgemäßen Leuchtstoffpartikel ist; sowie

Fig. 3 und 4 graphische Darstellungen der Abklingcharakteristik beispielhafter, erfindungsgemäßer gekapselter Leuchtstoffpartikel und der Abklingcharakteristik nichtbeschichteter Leuchtstoffpartikel der gleichen Zusammensetzung sind.

Diese Figuren sind idealisiert, sind lediglich zur Veranschaulichung vorgesehen und sind nicht einschränkend.

#### Detaillierte Beschreibung von veranschaulichenden Ausführungsformen

Die in der Erfindung verwendeten Leuchtstoffpartikel umfassen Elektrolumineszenz-Materialien auf der Basis von Zinksulfid. Diese Leuchtstoffe sind bekannt und umfassen im allgemeinen eine oder mehrere Verbindungen wie Kupfersulfid ( $\text{CuS}$ ), Zinkselenid ( $\text{ZnSe}$ ) und Cadmiumsulfid ( $\text{CdS}$ ) in fester Lösung innerhalb der Kristallstruktur des Zinksulfids oder als zweite Phasen oder Domänen im Inneren der Partikelstruktur.

Leuchtstoffe enthalten in der Regel mäßige Mengen von anderen Materialien, wie beispielsweise Dotiermittel, z.B. Brom, Chlor, Mangan, Silber, usw.; als Farbzentren, Aktivatoren oder zum Modifizieren von Fehlern im Partikelgitter, um die Eigenschaften des Leuchtstoffes nach Wunsch zu beeinflussen. Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Leuchtstoffe können nach in der Praxis üblicher Weise formuliert werden.

Gute Ergebnisse wurden mit mehreren, kommerziell verfügbaren Leuchtstoffen erhalten, einschließlich Sylvania Typ 723, 728 und 830. Es wird angenommen, daß Sylvania Typ 723 ein Kupfer-aktivierter Zinksulfid-Leuchtstoff mit grüner Fluoreszenz bei angelegtem elektrischen Feld ist, Sylvania Typ 728 ein Kupfer-aktivierter Zinksulfid-Leuchtstoff mit grüner Fluoreszenz bei angelegtem elektrischen Feld und Sylvania Typ 830 ein Gemisch von Kupfer-/Mangan-aktiviertem Zinksulfid und Kupfer-aktiviertem Zinksulfid mit weißer Fluoreszenz unter angelegtem elektrischem Feld ist.

Die hierin verwendeten Leuchtstoffpartikel können viele Partikelgrößen aufweisen, was normalerweise im wesentlichen von der speziellen Anwendung abhängt. Leuchtstoffpartikel mit mittleren Partikeldurchmessern zwischen etwa 1 und etwa 50 Mikrometern und vorzugsweise zwischen etwa 10 und 40 Mikrometern sind typischerweise geeignet für Platten mit Siebdruck und Walzenbeschichtung, für Kathodenstrahlschirme, Glühlampen sowie für viele andere Anwendungen. Zu große Leuchtstoffpartikel können die Ausbildung sehr dünner Leuchtstoffschichten stören, können zu einer körnigen oder ungleichförmigen Lichtausgabe führen und neigen normalerweise dazu, sich aus Suspensionen im Verlaufe der Herstellung der Vorrichtung zu schnell abzusetzen. Zu kleine Leuchtstoffpartikel können dazu neigen, sich aufgrund der erhöhten relativen Oberfläche während der Anwendung zu rasch zu zersetzen, können zum Agglomerieren neigen und dadurch die Rieselfähigkeit stören und können dadurch schwer mit Bindemitteln in den angestrebten hohen Füllmengen mischbar sein.

Erfindungsgemäße gekapselte Leuchtstoffpartikel sind vollständig mit einer weitgehend zusammenhängenden Beschichtung aus einem oder mehreren Oxiden beschichtet. Der hierin verwendete Begriff "Metalloxid-Beschichtung" bedeutet ein hauptsächlich aus Metallkationen und Sauerstoff zusammengesetztes Material, das jedoch geringe Mengen andere Elemente und Verbindungen enthalten kann, die ihren Ursprung in den Präkursormaterialien oder Leuchtstoffpartikeln haben, die unter den hierin beschrie-

benen Bedingungen in Form einer Beschichtung auf den Leuchtstoffpartikeln erzeugt werden können. Vorteilhafte Ergebnisse wurden mit Beschichtungen aus Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) und Titandioxid/Siliciumdioxid ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ) erhalten. Es wird davon ausgegangen, daß brauchbare Ergebnisse ebenfalls mit anderen Oxiden erhalten werden können, die aus den Präkursoren in Reaktionen bei niedriger Temperatur gebildet werden, wie beispielsweise Siliciumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ), Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Zinn(IV)-oxid ( $\text{SnO}_2$ ), Zirkon(IV)-oxid ( $\text{ZrO}_2$ ), usw., sowie ähnlich erzeugte Mischoxide, wie beispielsweise Mullit ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ).

Die Metalloxid-Beschichtung ist weitgehend transparent und hat normalerweise eine Dicke zwischen etwa 0,1 und 3,0 Mikrometer und vorzugsweise zwischen etwa 0,1 und etwa 0,5 Mikrometer. Zu dünne Beschichtungen können dazu neigen, eine unzureichende Undurchlässigkeit für Feuchtigkeit bereitzustellen. Zu dicke Beschichtungen können dazu neigen, weniger transparent zu sein und zu einer verminderten Leuchtdichte zu führen.

Wie vorstehend bereits ausgeführt, umfaßt das neuartige Verfahren der vorliegenden Erfindung:

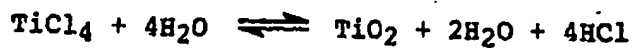
- (a) Bereitstellen eines Wirbelbettes von Leuchtstoffpartikeln;
  - (b) Erhitzen des Bettes auf eine Temperatur zwischen etwa 25 °C und etwa 170 °C und vorzugsweise zwischen etwa 100 °C und etwa 150 °C;
  - (c) Einwirkenlassen von einem oder mehreren Dampfphasen-Oxidpräkursoren auf das Bett derart, daß die Präkursoren in Gegenwart der Leuchtstoffpartikel chemisch zu Oxiden reagieren und auf die Oberflächen der Leuchtstoffpartikel eine zusammenhängende, weitgehend transparente Oxid-Beschichtung abscheiden, wodurch weitgehend gekapselte Leuchtstoffpartikel erhalten werden; sowie
  - (d) Kühlen der resultierenden gekapselten Partikel.
- Eine veranschaulichende Ausführungsform des neuen Verfahrens der Erfindung wird schematisch in Fig. 1 dargestellt.

Während der Herstellung können die Leuchtstoffpartikel normalerweise zur Entfernung von restlichen Mengen von Dotierungsmitteln gewaschen werden, die auf ihren Oberflächen zurückgeblieben sind, z.B. läßt sich mit einer Kaliumcyanid-Lösung Kupfersulfid entfernen. Generell sind kommerziell verfügbare Leuchtstoffpartikel für die Verwendung in der vorliegenden Erfindung in den vom Hersteller ausgelieferten Zustand ohne jegliche weitere besondere Oberflächenbehandlung geeignet.

Es werden nichtbeschichtete Leuchtstoffpartikel 12 in den Reaktor 14 gegeben und auf zwischen etwa 25 °C und etwa 170 °C und vorzugsweise zwischen etwa 100 °C und 150 °C erhitzt. Um im wesentlichen zusammenhängende Überzüge zu erzeugen, die die gesamten Oberflächen der Leuchtstoffpartikel weitgehend bedecken, werden die Partikel vorzugsweise während ihres Aufenthalts in der Reaktionskammer bewegt. Veranschaulichende Beispiele anwendbarer Verfahren zum Bewegen der Leuchtstoffpartikel umfassen: Schütteln, Vibrieren oder Drehen des Reaktors, Rühren der Partikel oder ihr Suspendieren in einem Wirbelbett. In derartigen Reaktionskammern können die Partikel in vielen verschiedenen Möglichkeiten so bewegt werden, daß im wesentlichen die gesamte Oberfläche jedes Partikels exponiert wird und die Partikel und die reagierenden Präkursoren gut miteinander vermischt werden können. Normalerweise ist eine bevorzugte Reaktionskammer ein Wirbelbettreaktor. Das Fluidisieren verhindert wirksam die Agglomeration der Partikel, erzielt ein gleichförmiges Mischen der Partikel und der reagierenden Präkursormaterialien und stellt gleichförmigere Reaktionsbedingungen bereit, wodurch besonders gleichförmige Verkapselungsmerkmale erhalten werden.

Obgleich nicht erforderlich, kann es bei Verwendung von Leuchtstoffpartikeln, die zum Agglomerieren neigen, in vielen Fällen wünschenswert sein, Fluidisierungsmittel zuzusetzen, z.B. geringe Mengen von feindisperser Silica. Die Auswahl derartiger Mittel und deren geeignete Mengen lassen sich vom Durchschnittsfachmann mühelos bestimmen.

Sodann werden in den Reaktor Präkursormaterialien in Dampfphase gegeben. In der vorliegenden Erfindung wird eine Hydrolysereaktion in der Dampfphase eingesetzt, um auf den Oberflächen der Leuchtstoffpartikel einen Überzug aus Oxidmaterial zu erzeugen, wodurch die Partikel verkapselt werden. Ein derartiger Prozeß wird gelegentlich bezeichnet als chemisches Aufdampfen bzw. Gasphasenabscheidung ("CVD"). Eine veranschaulichende Reaktion ist die folgende Reaktion:



In der veranschaulichenden Reaktion werden Wasserdampf und Titan-tetrachlorid als Oxidpräkursormaterialien bezeichnet.

Eine der Methoden, um die Präkursormaterialien in Dampfphase zu bringen und sie der Reaktionskammer zuzuführen, besteht darin, daß ein Strom von Gasbläschen, vorzugsweise eines inerten Gases, hierin bezeichnet als "Trägergas", durch eine Lösung oder durch bloßes flüssiges Präkursormaterial und sodann in die Reaktionskammer geführt werden. Veranschaulichende Beispiele für inerte Gase, die hierin verwendet werden können, umfassen Argon und Stickstoff. Ebenfalls können Sauerstoff und/oder Luft verwendet werden. Ein Vorteil dieser Methode besteht darin, daß die Ströme des Trägergases/Präkursors zum Fluidisieren der Leuchtstoffpartikel in der Reaktionskammer verwendet werden können, wodurch der angestrebte Verkapselungsprozeß erleichtert wird. Außerdem gewährt eine solche Methode die Möglichkeit zum leichten Kontrollieren der Zuführgeschwindigkeit der Präkursormaterialien in dem Reaktor. Bezugnehmend auf Fig. 1, wird das Trägergas 2 durch die Wasser-Waschflasche 4 geperlt, um einen Wasserdampf-enthaltenden Präkursorstrom 8 zu erzeugen, wobei das Trägergas 2 auch durch die Titan-tetrachlorid-Waschflasche 6 geperlt wird, um einen Titan-tetrachlorid-enthaltenden Präkursorstrom 10 zu erzeugen. Die Präkursorströme 8 und 10 werden sodann in den Reaktor 14 geleitet.

Die Präkursor-Strömungsgeschwindigkeiten werden so eingestellt, daß eine ausreichende Abscheidungsgeschwindig-

keit und eine Oxid-Beschichtung der angestrebten Qualität und Eigenschaft bereitgestellt werden. Die Strömungsgeschwindigkeiten werden so eingestellt, daß die in der Reaktionskammer vorhandenen Anteile der Präkursormaterialien die Oxid-Abscheidung auf der Oberfläche der Leuchtstoffpartikel im wesentlichen ohne die Bildung diskreter, d.h. frei fließender, Oxid-Partikel anderswo in der Kammer fördern. Beim Abscheiden von Titandioxid-Überzügen aus Titan-tetrachlorid und Wasser muß beispielsweise ein hohes Verhältnis von Molekülen Tetrachlorid zu Wasser aufrechterhalten werden, so daß das verfügbare Wasser in der Reaktionskammer zum großen Teil auf den Oberflächen der Leuchtstoffpartikel absorbiert bleibt und sich nur wenig im freien Zustand anderswo in der Kammer befindet. Es wird davon ausgegangen, daß ein solches Verhältnis auch die Erzeugung überwiegend wasserfreier Titandioxid-Filme fördert, von denen angenommen wird, daß sie einen optimalen Schutz gegen das durch Feuchtigkeit beschleunigte Abklingen bieten.

Optimale Strömungsgeschwindigkeiten für eine spezielle Anwendung hängen normalerweise z.T. von der Temperatur innerhalb der Reaktionskammer ab, von der Temperatur der Präkursorströme, vom Grad der Partikelbewegung innerhalb der Kammer und von den speziellen verwendeten Präkursoren, wobei jedoch brauchbare Strömungsgeschwindigkeiten ohne weiteres empirisch bestimmt werden können. In bevorzugten Ausführungsformen ist die Strömungsgeschwindigkeit des zum Transport der Präkursormaterialien in die Reaktionskammer verwendeten Trägergases ausreichend, um die Leuchtstoffpartikel wunschgemäß zu bewegen und auch optimale Mengen von Präkursormaterialien in die Kammer zu fördern.

Vorzugsweise haben die Präkursormaterialien ausreichend hohe Dampfdrücke, so daß ausreichende Mengen von Präkursormaterialien in den Reaktor für die Hydrolyse-reaktion und den Beschichtungsprozeß befördert werden, um in einer angemessen hohen Geschwindigkeit ablaufen zu können. Beispielsweise liefern Präkursormaterialien mit höheren Dampfdrücken normalerweise höhere Abscheidungsgeschwindigkeiten als Präkursormateri-

alien mit niedrigeren Dampfdrücken, wodurch die Verwendung kürzerer Verkapselungszeiten ermöglicht wird. Die Präkursor-Ausgangsstoffe können zur Erhöhung des Dampfdruckes des Materials erhitzt werden, jedoch kann dies das Erwärmen der Rohrleitung oder anderer zur Förderung des Präkursor-materials zum Reaktor verwendeter Vorrichtungen erforderlich machen, um eine Kondensation zwischen der Quelle und dem Reaktor zu vermeiden. In vielen Fällen werden Präkursor-materialien in Form einfacher Flüssigkeiten bei Raumtemperatur vorliegen. In einigen Fällen können Präkursormaterialien als sublimationsfähige Feststoffe verfügbar sein.

Präkursormaterialien, die hermetische Oxid-Beschichtungen über die Hydrolysereaktionen bei niedrigen Temperaturen erzeugen können, z.B. unterhalb von etwa 170 °C und vorzugsweise unterhalb von etwa 150 °C, werden bevorzugt. Vorteilhafte Ergebnisse wurden mit Titan-tetrachlorid oder Silicium-tetrachlorid und Wasser als Präkursormaterialien erhalten. Zusätzlich zu derartigen Metallchloriden sind verwertbare Ergebnisse auch mit Metallalkoxiden zu erwarten, z.B. mit Titanisopropoxid, Siliciummethoxid und Zirkonium-n-propoxid.

Vorzugsweise werden die untereinander reaktionsfähigen Präkursormaterialien, z.B.  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , vor dem Zusetzen in den Reaktor nicht gemischt, um eine vorzeitige Reaktion innerhalb des Transportsystems zu vermeiden. Dementsprechend werden normalerweise mehrfache Gasströme in die Reaktorkammer vorgesehen.

Die Temperatur des Reaktors wird zwischen etwa 25 °C und etwa 170 °C gehalten und vorzugsweise zwischen etwa 100 °C und etwa 150 °C. Es wurde festgestellt, daß die Verfahren der Verkapselung, die bei Temperaturen innerhalb dieses Bereiches ausgeführt werden, die Abscheidung der angestrebten hermetischen Überzüge ermöglichen, welche den angestrebten Schutz gegen das durch Feuchtigkeit beschleunigte Abklingen bereitstellen, während gleichzeitig ein innerer thermischer Abbau oder nachteilige thermochemische Reaktionen an den Oberflächen der Partikel vermieden werden, die

einen unerwünschten Verlust der Anfangs-Leuchtdichte bewirken. Verkapselungsprozesse, die bei zu niedrigen Temperaturen ausgeführt werden, können zu Beschichtungen führen, welche nicht die angestrebte Beständigkeit gegenüber das durch Feuchtigkeit beschleunigte Abklingen bereitstellen. Derartige Beschichtungen sind nicht ausreichend feuchtigkeitsundurchlässig, ein Ergebnis, von dem angenommen wird, daß es eine offeneren oder stärker hydratisierte Struktur gibt. Verkapselungsprozesse, die bei zu hohen Temperaturen ausgeführt werden, können zu einer herabgesetzten Elektrolumineszenz-Leuchtdichte führen, zu unerwünschten Änderungen oder Verschiebungen der Farbe des durch den betreffenden Leuchtstoff emittierten Lichts, oder zur Beeinträchtigung der Eigen-Abklingcharakteristik des betreffenden Leuchtstoffmaterials.

Obgleich im Stand der Technik angenommen wurde, daß ein Exponieren der Leuchtstoffpartikel an hohen Temperaturen, z.B. oberhalb von etwa 350 °C, dazu neigt, deren Anfangs-Lumineszenz-Leuchtdichte herabzusetzen, wurde festgestellt, daß die Leuchtstoffpartikel durch Exponierung an niedrigeren Temperaturen, z.B. etwa 170 °C bis etwa 200 °C, unter bestimmten Bedingungen zersetzt werden können. Ohne an die Theorie gebunden sein zu wollen, wird angenommen, daß Leuchtstoffmaterialien nicht nur gegenüber den Temperaturen empfindlich sind, denen sie ausgesetzt sind, sondern daß es auch ein oder mehrere Effekte gibt, die durch die Exponierung der Partikel gegenüber bestimmten Zusammensetzungen, z.B. Exponierung gegenüber bestimmten Verbindungen, hervorgerufen werden und daß solche Effekte ebenfalls von der Temperatur abhängig sind. Ein spezieller Mechanismus wurde bisher noch nicht festgelegt, jedoch wird angenommen, daß die Oberfläche der Leuchtstoffpartikel durch Exponierung an Mitteln, wie beispielsweise Salzsäure, wie sie z.B. während der Dampferzeugung und Abscheidung von Titandioxid-Überzügen aus Titan-tetrachlorid erzeugt wird, einer Veränderung unterliegt, was die Lumineszenz-Leuchtdichte des resultierenden verkapselten Partikels beeinträchtigt.



Dementsprechend wird die hierin beschriebene Verkapselung der Leuchtstoffpartikel vorzugsweise bei Temperaturen zwischen etwa 25 °C und etwa 170 °C und vorzugsweise zwischen etwa 100 °C und etwa 150 °C ausgeführt. Wiederum bezugnehmend auf Fig. 1, werden nach dem Verkapseln die erfindungsgemäß verkapselten Leuchtstoffpartikel 16 aus dem Reaktor 14 entfernt. Wie in Fig. 2 veranschaulicht, bestehen die erfindungsgemäß verkapselten Leuchtstoffpartikel 20 im wesentlichen aus dem Partikel 22 aus Leuchtstoffmaterial, das vollständig durch eine weitgehend transparente, zusammenhängende Oxid-Beschichtung 24 verkapselt ist.

Erfindungsgemäß verkapselte Leuchtstoffpartikel stellen sowohl eine hohe Beständigkeit gegenüber durch Feuchtigkeit beschleunigtes Abklingen bereit und sie bewahren weitgehend ihre strukturbedingten Eigenschaften. Beispielsweise gibt es normalerweise eine nur geringfügige oder keine Verschiebung der Emissionsspektren der nach der hierin ausgeführten Lehre verkapselten Leuchtstoffpartikel, solche Partikel bewahren normalerweise einen wesentlichen Teil ihrer Anfangs-Lumineszenz-Leuchtdichte, wobei die Eigen-Abklingcharakteristik ähnlich oder sogar besser als die der nichtbeschichteten Leuchtstoffpartikel ist.

Die Beständigkeit gegenüber durch Feuchtigkeit beschleunigtes Abklingen ist normalerweise so groß, daß die Geschwindigkeit des Leuchtdichteverlustes bei Betrieb unter unmittelbarer Exponierung an hoher Luftfeuchtigkeit, z.B. einer relativen Luftfeuchtigkeit von größer als 95 %, im wesentlichen nicht größer ist als der Verlust der Eigen-Leuchtdichte, die sich während des Betriebs in einer trockenen Umgebung zeigt, z.B. einer relativen Luftfeuchtigkeit von weniger als etwa 10 %. In einem veranschaulichenden Beispiel betrug die Lumineszenz-Leuchtdichte eines erfindungsgemäß verkapselten Leuchtstoffes nach Betrieb für 100 Stunden in einer Umgebung mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von mindestens 95 % mehr als 90 % der Lumineszenz-Leuchtdichte ähnlicher verkapselter Leuchtstoffpartikel nach

Betrieb für 100 Stunden in einer Umgebung mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von weniger als 10 %.

Fig. 3 ist eine graphische Darstellung der relativen (absoluten) Elektrolumineszenz-Leuchtdichte in Abhängigkeit von der Betriebsdauer von erfindungsgemäß verkapselten veranschaulichenden Leuchtstoffpartikeln sowie dem gleichen Leuchtstoffmaterial in einem nichtbeschichteten Zustand. In Fig. 3 ist die Differenz der Position auf der Y-Achse (vertikal) proportional der Differenz der absoluten Leuchtdichte der betreffenden Leuchtstoffe. Jede Kurve wurde aus dem Mittelwert mehrerer Proben des angezeigten Typs abgeleitet. Kurve 50 stellt die Abklingcharakteristik von nichtbeschichtetem Leuchtstoffmaterial bei einem Betrieb in einer trockenen Umgebung (relative Luftfeuchtigkeit kleiner als 10 %) und Kurve 52 die Abklingcharakteristik von nichtbeschichtetem Leuchtstoffmaterial bei einem Betrieb in einer Umgebung mit hoher Luftfeuchtigkeit (relative Luftfeuchtigkeit größer als 95 %) dar. Die große Differenz zwischen Kurve 50 und Kurve 52 stellt das durch Feuchtigkeit beschleunigte Leuchtdichteabklingen des unbeschichteten Leuchtstoffmaterials dar. Kurve 60 stellt die Abklingcharakteristik verkapselter Leuchtstoffpartikel des gleichen, erfindungsgemäß verkapselten Leuchtstoffmaterials bei einem Betrieb in der gleichen trockenen Umgebung dar. Kurve 62 stellt die Abklingcharakteristik von verkapselten Leuchtstoffpartikeln des gleichen, erfindungsgemäß verkapselten Leuchtstoffmaterials bei einem Betrieb in der gleichen feuchten Umgebung entsprechend der vorstehenden Beschreibung dar. Die geringe Differenz zwischen den Kurven 60 und 62 weist darauf hin, daß das durch Feuchtigkeit beschleunigte Leuchtdichteabklingen durch das erfindungsgemäße Verkapseln weitgehend eliminiert wurde. Die Kurven 60 und 62 beginnen bei einer geringeren absoluten Leuchtdichte und repräsentieren die Verringerung der Anfangs-Elektrolumineszenz-Leuchtdichte (etwa 75 % derjenigen des nichtbeschichteten Leuchtstoffmaterials) als Ergebnis des Verkapselungsprozesses. Ein derartiges Verhalten ist wesentlich besser als es durch

bisher bekannte Verkapselungsmethoden erzielt wurde. Beispielsweise wurde festgestellt, daß die nach US-P-4 855 189 verkapselten Leuchtstoffpartikel eine Anfangs-Leuchtdichte von lediglich etwa 30 % derjenigen des unbeschichteten Leuchtstoffes haben.

Fig. 4 ist eine graphische Darstellung der prozentualen verbleibenden Lumineszenz-Leuchtstoffdichte des jeweiligen betreffenden Leuchtstoffes in Abhängigkeit von der Betriebsdauer der erfindungsgemäß verkapselten Leuchtstoffpartikel und des gleichen Leuchtstoffmaterials in einem nichtbeschichteten Zustand. Jede Kurve wurde von einem Mittelwert mehrerer Proben des angegebenen Typs abgeleitet. Kurve 54 stellt die Abklingcharakteristik von nichtbeschichtetem Leuchtstoffmaterial bei einem Betrieb in einer trockenen Umgebung (relative Luftfeuchtigkeit kleiner als 10 %) und Kurve 56 die Abklingcharakteristik von nichtbeschichtetem Leuchtstoffmaterial bei einem Betrieb in einer Umgebung mit hoher Luftfeuchtigkeit (relative Luftfeuchtigkeit größer als 95 %) dar. Kurve 64 stellt die Abklingcharakteristik verkapselter Leuchtstoffpartikel des gleichen erfindungsgemäß verkapselten Leuchtstoffmaterials bei einem Betrieb in der gleichen trockenen Umgebung dar. Kurve 66 stellt die Abklingcharakteristik verkapselter Leuchtstoffpartikel des gleichen erfindungsgemäß verkapselten Leuchtstoffmaterials bei einem Betrieb in der gleichen feuchten Umgebung dar.

Es können nach der vorliegenden Erfindung verkapselte Leuchtstoffpartikel hergestellt werden, die entsprechend der vorstehenden Beschreibung über eine hervorragende Beständigkeit gegenüber durch Feuchtigkeit beschleunigtes Abklingen verfügen und ebenfalls eine hohe Anfangs-Elektrolumineszenz-Leuchtdichte bereitstellen. Beispielsweise können erfindungsgemäß verkapselte Leuchtstoffpartikel mit dem Leuchtstoff Sylvania Typ 723 hergestellt werden, der eine Anfangs-Elektrolumineszenz-Leuchtdichte von mindestens etwa  $51,4 \text{ cd/m}^2$  (15 foot-Lamberts) und vorzugsweise mindestens etwa  $68,5 \text{ cd/m}^2$  (20 foot-Lamberts) und am meisten bevorzugt mindestens etwa  $78,8 \text{ cd/m}^2$  (23 foot-Lamberts) aufweist, gemessen durch Schaffen einer

100 Mikrometer dicken Schicht von verkapselten Leuchtstoffpartikeln in dielektrischem Öl (Rizinusöl) mit einer ITO-((Schicht)) auf Glaselektrode (Transmission etwa 90 %), die mit einer weitgehend transparenten Acryl-Beschichtung einer Dicke von etwa 1.000 Å ( $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ ) besprüht wurde, wobei die Schicht 66 Gewichtsprozent Leuchtstoffpartikel enthielt und ein elektrisches Feld mit einer Spannung von etwa 600 Volt und einer Frequenz von etwa 500 Hz angelegt und die Größe des durch die Elektrode emittierten Lichts gemessen wurde. In einem unbeschichteten Zustand hatte der Leuchtstoff Sylvania Typ 723 eine Anfangs-Elektrolumineszenz-Leuchtdichte von  $101,1 \text{ cd/m}^2$  (29,5 foot-Lamberts). In einem nichtbeschichteten Zustand hatte der Leuchtstoff Sylvania Typ 728 eine Anfangs-Elektrolumineszenz-Leuchtdichte von etwa  $107,9 \text{ cd/m}^2$  (31,5 foot-Lamberts) und die erfindungsgemäß verkapselten Leuchtstoffpartikel mit einer Leuchtdichte von mindestens etwa 54,8 (16) und vorzugsweise 75,4 (22) und am meisten bevorzugt  $85,6 \text{ cd/m}^2$  (25) (foot-Lamberts) können damit hergestellt werden. In einem nichtbeschichteten Zustand hatte der Leuchtstoff Sylvania Typ 830 eine Anfangs-Elektrolumineszenz-Leuchtdichte von etwa  $37,7 \text{ cd/m}^2$  (11 foot-Lamberts) und erfindungsgemäß verkapselte Leuchtstoffpartikel mit einer Leuchtdichte von mindestens etwa 20,6 (6), vorzugsweise 27,4 (8) und am meisten bevorzugt  $30,8 \text{ cd/m}^2$  (9) (foot-Lamberts) können damit hergestellt werden.

#### Beispiele

Die Erfindung wird nachfolgend anhand der veranschaulichenden Beispiele erklärt, die als nicht einschränkend zu betrachten sind. Sofern nicht anders angegeben, sind alle Mengen in Gewichtsteilen angegeben. Durchflußgeschwindigkeiten beziehen sich auf das gemessene Trägergasvolumen (Stickstoffgas) durch die angegebenen Lösungen.

#### Verkapselungsprozeß

Es wurden Wirbelbettreaktoren verwendet, die aus Glasfrittentrichter mit einfachem Bodeneinlaß und einer Glasfritte D bestanden. Wie nachfolgend angegeben, wurden 20

mm- und 40 mm-Reaktoren verwendet, die für ein Öltauchbad oder zum Erhitzen mit Nichrom-Draht umgebaut wurden. Die 20 mm-Reaktoren wurden mit einfachem Gaseinlaßrohr und die 40 mm-Reaktoren mit zwei Gaseinlaßrohren verwendet. Die Gaseinlaßrohre waren Glasrohre mit einem Durchmesser von 10 mm und Glasfritten C, die von oberhalb des Trichters in das Wirbelbett hineinragten, um Trägergas und Metalltetrachlorid-Dämpfe in die Reaktionszone einzuführen. Am Boden des Reaktors wurde ein separates Rohr angeschlossen und dadurch Wasserdampf in den Reaktor eingeführt.

Die Waschflaschen-Größen waren etwa 300 ml für die Reaktoren mit einem Durchmesser von 20 mm und 800 ml für die Reaktoren mit einem Durchmesser von 40 mm.

Durch die die Leuchtstoffpartikel tragende Trichterfritte wurden Trägergas und Wasserdampf geleitet. Wie angegeben, wurden chemisch reines Titan-tetrachlorid und Siliciumtetrachlorid der Aldrich Chemical Company als Flüssigkeiten verwendet.

#### Leuchtdichte

Die Elektrolumineszenz-Leuchtdichte von Leuchtstoffproben wurde in Testzellen aus einem aufgedruckten Aluminiumgitter mit Abständen zwischen den Elektroden von 100 Mikrometern. Jede Zelle wurde mit einer Mischung von Leuchtstoffpartikeln und flüssigem dielektrischen Öl, Dow Corning FS1265 Fluorsiliciumöl, oder Rizinusöl mit etwa 66 Gewichtsprozent Partikeln gefüllt. Auf die Oberseite des Gitters wurde eine transparente Deckelektrode aus einer mit Indium-Zinnoxid beschichteten Polyesterfolie (DX ITO/PE von der Southwall Corporation) mit einer Transmission von etwa 90 % gelegt. Die Tests wurden mit einem angelegten elektrischen Feld von 220 Volt, 400 Hz in versiegelten Batteriegläsern ausgeführt, die mit wassergesättigter Luft gehalten wurden, d.h. mit einer relativen Luftfeuchtigkeit oberhalb von 95 %, oder mit einem Trockenmedium, d.h. mit einer relativen Luftfeuchtigkeit unterhalb von 10 %. Die Proben wurden kontinuierlich für mindestens 96 Stunden gehalten.

Abkürzungen

In der Beschreibung der Beispiele werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

Abkürzung	Bedeutung
IB	Anfangs-Leuchtdichte der Leuchtstoffprobe zu Versuchsbeginn als prozentuale Anfangs-Lumineszenz-Leuchtdichte des gleichen Leuchtstoffes im frischen, nichtbeschichteten Zustand
RB	verbleibende Leuchtdichte der Leuchtstoffprobe nach einem Dauerbetrieb der Maßzelle für Leuchtdichte von etwa 96 Stunden als prozentuale "Anfangs-Leuchtdichte" des gleichen Leuchtstoffes
RH	relative Luftfeuchtigkeit, unter der die Lumineszenz-Leuchtdichte bestimmt wurde
SEM	Rasterelektronenmikroskop

Technische Daten für den Leuchtstoff

In den Beispielen wurden entsprechend den Angaben die kommerziell verfügbaren Leuchtstoffe Sylvania Typ 723, 723RB, 728 und 830 verwendet. Die physikalischen Eigenschaften dieser Leuchtstoffe wurden vom Händler folgendermaßen angegeben:

Partikelgrößenverteilung <sup>1</sup>					Dichte <sup>2</sup>		
Typ	25 %	50 %	75 %	SS <sup>3</sup>	M	B	Farbe <sup>4</sup>
723	22	28	35	22	4,1	1,94	hellgrün
728	24	31	38	23	4,1	1,94	hellgrün
830	22	28	35	22	4,1	1,94	hellbraun

<sup>1</sup> ... Partikelgrößenverteilung - Coulter-Zähler, Größenangaben in Mikrometer entsprechend den prozentualen Angaben

<sup>2</sup> ... Material- ("M") und Schütt- ("B") Dichte in g/cm<sup>3</sup>

<sup>3</sup> ... Unterkorn nach Fischer

<sup>4</sup> ... Körperfarbe

Der Leuchtstoff Typ 723RB zeigte eine größere Verschiebung zur Blau-Emission beim Anlegen elektrischer Felder hoher Frequenz, wobei davon ausgegangen wurde, daß er ansonsten weitgehend ähnlich dem Leuchtstoff Typ 723 ist. Der Leuchtstoff Typ 723RB soll die gleichen physikalischen Eigenschaften wie der vorgenannte Typ 723 haben.

Beispiel 1

Es wurde ein mit Nichrom-Draht beheizter Reaktor mit einem Durchmesser von 20 mm verwendet, um 20 g Leuchtstoff Sylvania Typ 723 mit Titandioxid zu verkapseln.

Während der Verkapselung wurde die Temperatur bei  $137^{\circ}\text{C} \pm 8^{\circ}\text{C}$  gehalten. Die Strömungsgeschwindigkeit von trockenem Stickstoff durch die Wasser- und Titandioxid-Waschflaschen betrugen  $100\text{ cm}^3/\text{min}$  bzw.  $260\text{ cm}^3/\text{min}$ . Der Verkapselungsprozeß wurde für 4 Stunden gefahren. Jede Stunde wurden kleine Proben aus dem Reaktor entfernt und in eine 0,1 molare Silbernitrat-Lösung getaucht und beobachtet. Der nichtbeschichtete Leuchtstoff wurde innerhalb weniger Minuten aufgrund der Bildung von Silbersulfid an der Oberfläche der Partikel schwarz. Die nach einer Stunde entnommenen Leuchtstoffpartikel wurden grau, was auf unvollständig gekapselte Partikel hindeutete. Die nach zwei oder mehreren Stunden entnommenen Leuchtstoffpartikel waren von der Lösung unbeeinflusst, was darauf hindeutete, daß sie weitgehend vollständig mit einem Überzug verkapselt waren, der für die Lösung undurchlässig war. Über eine Dauer von mehreren Wochen wurde eine vernachlässigbare Änderung der Färbung der eingetauchten Partikel festgestellt.

Die SEM-Analyse ergab, daß die Leuchtstoffpartikel eine Schichtdicke zwischen 0,2 und 0,4 Mikrometer aufwiesen. Die Überzüge schienen die Oberflächen der Partikel vollständig zu bedecken, und es waren keine Poren sichtbar.

Die Ergebnisse der Leuchtdichte der verkapselten Leuchtstoffpartikel, gekennzeichnet als Probe 1, sind in der nachfolgenden Tabelle I zusammengestellt. Für Vergleichszwecke sind ebenfalls entsprechende Ergebnisse für unbehandelte Leuchtstoffpartikel, gekennzeichnet als Probe A, angegeben.

Probe	RH	<u>Tabelle I</u>	
		IB	RB
A	<10	100	75
A	>95	100	0
1	<10	77	88
1	>95	77	88

Die "verbleibende Leuchtdichte" der Probe A unterschied sich erheblich zwischen dem Betrieb unter feuchten Bedingungen und dem Betrieb unter trockenen Bedingungen. In Probe 1 war sie jedoch weitgehend gleich, was auf eine hohe Beständigkeit gegenüber durch Feuchtigkeit beschleunigtes Abklingen hinweist. Bei anderen Versuchen zeigte sich, daß der Betrieb von erfindungsgemäß verkapselten Leuchtstoffpartikeln in feuchten Umgebungen zu einer etwas geringeren "verbleibenden Leuchtdichte" führte als der Betrieb unter trockenen Bedingungen, wobei jedoch in allen Fällen die Differenz gering war und eine hohe Beständigkeit gegenüber durch Feuchtigkeit beschleunigtes Abklingen erhalten wurde.

#### Beispiele 2 bis 7

Es wurden mehrere Chargen von 20 g Leuchtstoff Sylvania 723 wie in Beispiel 1 mit Titandioxid, mit der Ausnahme beschichtet, daß die mittlere Temperatur und Strömungsgeschwindigkeiten entsprechend den Angaben variiert wurden. Die Reaktionsbedingungen und die Leuchtdichte-Eigenschaften der resultierenden verkapselten Leuchtstoffpartikel sind in Tabelle II zusammengestellt.

Probe	Temperatur <sup>1</sup>	<u>Tabelle II</u>		IB	RB
		Wasser <sup>2</sup>	TiCl <sub>4</sub> <sup>3</sup>		
2	130	100	220	77	85
3	140	100	220	73	82
4	150	100	220	69	59
5	140	200	120	72	18
6	140	170	120	68	56
7	140	120	200	73	86

<sup>1</sup> ... mittlere Reaktionstemperatur in °C

<sup>2</sup> ... Strömungsgeschwindigkeit durch die Wasser-Waschflasche in cm<sup>3</sup>/min

<sup>3</sup> ... Strömungsgeschwindigkeit durch die TiCl<sub>4</sub>-Waschflasche in cm<sup>3</sup>/min

Beispiele 2 bis 4 veranschaulichen eine Neigung zur verringerten Anfangs-Lumineszenz-Leuchtdichte mit zunehmender Reaktionstemperatur, was darauf hinweist, daß eine Minimierung der Reaktionstemperatur unterhalb bestimmter Werte zum



Aufrechterhalten einer hohen Anfangs-Lumineszenz-Leuchtdichte wichtig ist.

Beispiele 5 bis 7 veranschaulichen eine Neigung zur erhöhten Bewahrung der Lumineszenz-Leuchtdichte bei höheren Verhältnissen von Titanatetrachlorid- zu Wasserpräkursor-Strömungsgeschwindigkeiten. Dieser Effekt kann beobachtet worden sein, da die mit niedrigeren Verhältnissen hergestellten, resultierenden Beschichtungen in geringem Maße wasserfrei waren oder da die begrenzte Menge des verfügbaren Titanatetrachlorids zu einer langsameren Reaktion und einer dünneren resultierenden Beschichtung führte, die in einer dickeren Ausführung eine bessere Beständigkeit gegen durch Feuchtigkeit beschleunigtes Abklingen hervorgebracht hätte.

#### Beispiele 8 bis 10

Es wurden wie in Beispiel 1 mehrere Chargen Leuchtstoff Sylvania 723 mit folgenden Ausnahmen verkapselt: (1) Es wurde zum Halten einer mittleren Reaktionstemperatur von etwa  $140^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  ein Ölbad verwendet, und (2) die Chlorid-Waschflasche enthielt eine Mischung von Titanatetrachlorid und Siliciumtetrachlorid in dem angegebenen Volumenverhältnis. Die Strömungsgeschwindigkeit durch die Waschflasche betrug  $100\text{ cm}^3/\text{min}$  und die Strömungsgeschwindigkeit durch die Chlorid-Waschflasche  $220\text{ cm}^3/\text{min}$ .

Tabelle III

Probe	Verhältnis	IB	RB
8	40/60	82	89
9	60/40	87	88
10	80/20	80	83

#### Beispiele 11 bis 15

Es wurden wie in Beispiel 1 mehrere Chargen Leuchtstoff Sylvania 723 mit der Ausnahme verkapselt, daß ein Reaktor mit einem Durchmesser von 40 mm und die angegebenen Leuchtstoffe mit 100 g oder 200 g verwendet wurden, wobei die Reaktion für die angegebene Zeit fortgesetzt wurde. Die Stickstoff-Strömungsgeschwindigkeiten durch die Wasser- und

die Titan-tetrachlorid-Waschflaschen betrugen 1.300 cm<sup>3</sup>/min bzw. 350 cm<sup>3</sup>/min.

Tabelle IV

Probe	Temperatur <sup>1</sup>	Menge <sup>2</sup>	Zeit <sup>3</sup>	IB
11	200	200	9	14
12	187	100	7	22
13	170	100	5	32
14	157	100	5	60
15	150	100	5	67

<sup>1</sup> ... mittlere Reaktionstemperatur in °C

<sup>2</sup> ... Menge des Leuchtstoffes in der Charge

<sup>3</sup> ... Dauer der Reaktion

Beispiele 11 bis 15 veranschaulichen eine Neigung zur herabgesetzten Anfangs-Lumineszenz-Leuchtdichte mit zunehmender Reaktionstemperatur, was darauf hinweist, daß eine Minimierung der Reaktionstemperatur unterhalb bestimmter Werte zum Erhalten einer hohen Anfangs-Lumineszenz-Leuchtdichte wichtig ist.

#### Beispiele 16 bis 25

Es wurden mehrere Chargen von 150 g Leuchtstoff Sylvania 723 unter Anwendung eines Reaktors mit einem Durchmesser von 40 mm mit zwei oberen Gaszuführungen für Oxidpräkursoren verkapselt. Die Temperatur wurde innerhalb von  $\pm 2$  °C des angegebenen Werts unter Verwendung eines Ölbades reguliert.

Tabelle V

Probe	Temperatur <sup>1</sup>	A-Strömung <sup>2</sup>	B-Strömung <sup>3</sup>	Wasser <sup>4</sup>	Zeit <sup>5</sup>	IB	RB
16	135	600	600	600	5,5	77	87
17	135	600	600	600	6,0	74	82
18	138	640	600	310	7,5	75	77
19	138	640	600	350	7,5	77	73
20	138	640	600	450	8,5	72	81
21	128	640	600	450	7,5	71	80
22	128	640	600	450	8,0	69	83
23	128	640	600	480	8,0	72	88
24	138	680	700	550	4,0	84	81
25	138	680	700	600	4,0	79	88

- 1 ... Reaktionstemperatur in °C
- 2 ... Strömungsgeschwindigkeit durch  $\text{TiCl}_4$ -Waschflasche A  
in  $\text{cm}^3/\text{min}$
- 3 ... Strömungsgeschwindigkeit durch  $\text{TiCl}_4$ -Waschflasche B  
in  $\text{cm}^3/\text{min}$
- 4 ... Strömungsgeschwindigkeit durch Wasser-Waschflasche in  $\text{cm}^3/\text{min}$
- 5 ... Reaktionsdauer in Stunden

#### Beispiele 26 bis 28

Es wurden drei Chargen von 20 g verkapselter Leuchtstoffpartikel unter Verwendung der Leuchtstoffe Sylvania 723, 728 bzw. 830 verkapselt. In jedem Fall wurden die Leuchtstoffpartikel unter Verwendung eines Reaktors mit einem Durchmesser von 20 mm verkapselt, der in einem Ölbad auf eine mittlere Temperatur von etwa 128 °C erwärmt wurde. Die Verkapselungsreaktion wurde für 3,5 Stunden mit den angegebenen Durchflußgeschwindigkeiten ausgeführt.

Tabelle VI

Probe	Leuchtstoff	$\text{TiCl}_4$ <sup>1</sup>	Wasser <sup>2</sup>	IB	RB
26	723RB	200	105	72	83
27	728	220	110	68	83
28	830	220	110	84	81

- 1 ... Durchflußgeschwindigkeit durch die  $\text{TiCl}_4$ -Waschflasche  
in  $\text{cm}^3/\text{min}$
- 2 ... Durchflußgeschwindigkeit durch die Wasser-  
Waschflasche in  $\text{cm}^3/\text{min}$

Für den Fachmann sind zahlreiche Modifikationen und Änderungen der vorliegenden Erfindung offensichtlich.

30.01.03

EP 91 30 3636.4

Minnesota Mining & Manufacturing Company 27

Our Ref.: B2156 EP

### Patentansprüche

1. Gekapselte Elektrolumineszenz-Leuchtstoffpartikel, dadurch gekennzeichnet, daß jedes ein Elektrolumineszenz-Leuchtstoffpartikel auf der Basis von Zinksulfid umfaßt, das vollständig mit einer weitgehend transparenten, zusammenhängenden Metalloxid-Beschichtung gekapselt ist; wobei die gekapselten Leuchtstoffpartikel eine Anfangs-Leuchtdichte der Elektrolumineszenz haben, die gleich oder größer ist als etwa 50 % der Anfangs-Leuchtdichte der Elektrolumineszenz der nichtbeschichteten Leuchtstoffpartikel, und wobei die prozentuale Leuchtdichte der Elektrolumineszenz, die nach einem Betrieb von 100 Stunden in einer Umgebung mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von mindestens 95 % bewahrt bleibt, größer ist als etwa 70 % der nach einem Betrieb von 100 Stunden verbleibenden Eigenleuchtdichte, wobei die Änderung der Leuchtdichte der Elektrolumineszenz in einer Umgebung mit einer relativen Feuchtigkeit von mindestens 95 % und der Eigenleuchtdichte unter im wesentlichen gleichwertigen Betriebsbedingungen von Temperatur, Spannung und Frequenz gemessen werden.
2. Gekapselte Leuchtstoffpartikel nach Anspruch 1, ferner gekennzeichnet durch mindestens eines der folgenden Merkmale:
  - a) die Anfangs-Leuchtdichte der Elektrolumineszenz der Partikel ist gleich oder größer als etwa 70 % der Anfangs-Leuchtdichte der nichtbeschichteten Leuchtstoffpartikel; oder
  - b) die Anfangs-Leuchtdichte der Elektrolumineszenz der Partikel ist gleich oder größer als etwa 80 % der Anfangs-Leuchtdichte der nichtbeschichteten Leuchtstoffpartikel.
3. Gekapselte Leuchtstoffpartikel nach Anspruch 1, ferner gekennzeichnet durch mindestens eines der folgenden Merkmale: